



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114797507 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202110081505.5

C10L 3/10 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.21

C10K 1/00 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 张锁江 罗双江 谢威 单玲珑

蔡治礼 巩莉丽

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 孟金喆

(51) Int. Cl.

B01D 71/64 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

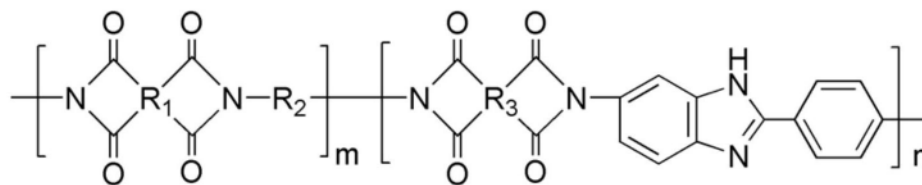
(54) 发明名称

一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜的结构、制备方法及应用

(57) 摘要

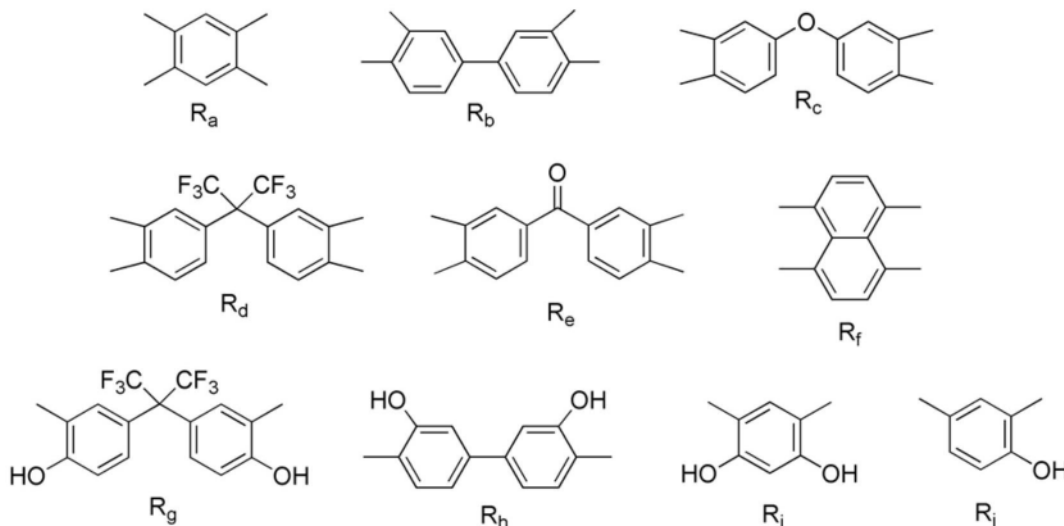
本发明公开了一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜的结构、制备方法及应用。本发明通过引入含羟基及咪唑环的二胺单体和二酐单体聚合得到具有优异成膜性能的聚酰亚胺共聚物。羟基和咪唑环N-H键可以形成分子链间氢键和电荷转移配合物,从而提高气体分离膜抗塑化效应和分离选择性。该共聚物通过涂覆或者干喷湿纺的纺丝方法得到平板膜或中空纤维气体分离膜具有低成本、良好的抗塑化性能和热稳定性、优异的力学强度、良好的耐化学腐蚀性以及较高的气体渗透性和选择性等优点。这类气体分离膜在页岩气、油田气、煤层气、生物天然气等领域的CO₂分离及诸多涉及到CO₂膜分离的应用中具有良好的前景。

1. 一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征在于包含多个下式重复单元:



式 1

其特征在于: R_1 含有官能团 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ 中的任意一个或多个, R_2 含有官能团 R_g, R_h, R_i, R_j 中的任意一个或多个, R_3 含有官能团 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ 中的任意一个或多个。



式 2

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征在于: m/n 为0:1~1:0, m 和 n 分别为1~1000。

3. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征是分子链上含有众多羟基-OH和咪唑氮氢键-NH,从而产生聚合物链间氢键和电荷转移配合物。

4. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征在于:所述二胺单体为含羟基二胺和含咪唑环的二胺单体。含羟基二胺选自2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷,3,3'-二羟基-4,4'-联苯胺,4,6-二氨基间苯二酚和2,4-二氨基苯酚;含咪唑环二胺单体为2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑。

5. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征在于:所述二酐单体选自均苯四甲酸二酐(PMDA),4,4'-联苯醚二酐(ODPA),3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA),4,4'-(六氟异丙基)二酐酸酐(6FDA),3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA)。

6. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其特征在于:所述二胺单体中,含咪唑二胺单体在所有二胺单体中的比例,即 $m/(m+n)$ 范围在0-1之间,优选 $m/(m+n) \geq 0.5$,更优选 $m/(m+n) \geq 0.70$ 。

7. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其制备方法具体步骤如下:

1) 先将含有咪唑环的二胺单体和含羟基的二胺单体溶于无水非质子极性溶剂中,待完

全溶解后加入二酐单体,在0-50℃的温度下搅拌反应6-12h,得到聚酰胺酸溶液。

2) 将步骤1) 得到的聚酰胺酸溶液酰亚胺化处理得到聚酰亚胺溶液,并沉淀干燥。

3) 将步骤2) 得到的聚酰亚胺固体溶于极性溶剂中,通过涂覆或者干喷湿纺纤维方法得到聚酰亚胺共聚物气体分离平板膜或中空纤维膜。

8. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法,其特征在于:

步骤1) 所述的非质子极性溶剂为N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基亚砷(DMSO)中的一种或多种。

9. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法,其特征在于:步骤2) 所述的聚酰胺酸亚胺化处理的具体方法如下,向所述的聚酰胺酸溶液中加入脱水剂和催化剂,在170-200℃搅拌反应12-24h,待亚胺化完全时,将反应液倒入搅拌状态的甲醇中,得到沉淀物并经甲醇充分洗涤、过滤后,真空120℃下干燥24h,得到聚酰亚胺固体。

10. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法,其特征在于:步骤3) 中所述极性溶剂为DMF,DMAc,NMP,四氢呋喃和乙醇中的一种或多种。

11. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法,其特征在于:步骤4) 的具体方法如下:涂覆是将所制聚酰亚胺溶液经过滤后涂覆在聚合物基膜上使其延流,挥发溶剂并干燥得到聚酰亚胺气体分离平板膜。中空纤维膜是将所制聚酰亚胺溶液经干喷-湿纺得到中空纤维膜,再经除溶剂、干燥得到聚酰亚胺共聚物中空纤维膜。

12. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法,其特征在于:脱水剂为二氯苯、甲苯或二甲苯,催化剂为吡啶或异喹啉。

13. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺气体分离膜主要用于生物天然气脱碳、以及页岩气、煤层气和油田气中二氧化碳的分离、烟道气中CO₂捕集、空气分离、氢气回收等。

一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜的结构、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜的结构、制备方法及应用,属于聚酰亚胺材料及膜分离技术领域。

背景技术

[0002] 膜法气体分离技术具有能效高、投资少、占地少、设备操作简便、绿色无污染等诸多优点,代表了未来绿色气体分离发展的新方向。性能优异的气体分离膜通常具有高的气体渗透性、高分离选择性和良好的稳定性。传统聚合物气体分离膜在分离富含CO₂的高压气体混合物时,由于CO₂的溶解作用使得聚合物分子链溶胀,分子链间距增加,气体分离选择性随着CO₂分压增加而显著降低,严重影响气体分离膜的分离性能和稳定性。因此,如何开发出具有优异抗塑化效应的CO₂分离膜材料对于提高膜材料/组件的稳定性和分离性能至关重要,也是气体分离膜技术亟待解决的难题。

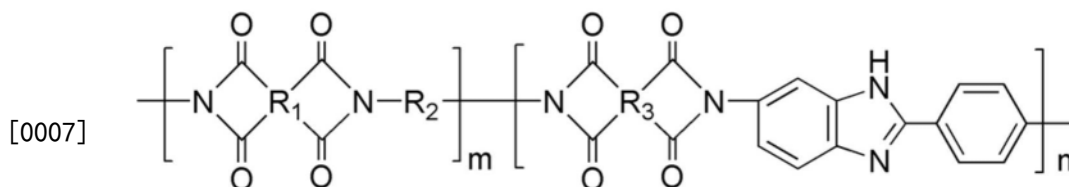
[0003] 聚酰亚胺由于其良好的热稳定性和化学稳定性、优异的力学强度以及化学结构可设计性等系列优点被视为一类优异的气体分离膜材料。目前,也有一些专利及文献报道过聚酰亚胺气体分离膜,主要集中在通过化学结构的修饰来提高气体分离膜的渗透性或者选择性,而如何提高聚酰亚胺气体分离膜的稳定性特别是抗塑化效应的专利未见报道。

[0004] 目前,有研究机构开展了含羟基或咪唑基团聚酰亚胺聚合物的制备并取得了相关研究成果。美国专利US5591250公开了一种采用6FDA为二酐单体,多种含羟基二胺为二胺单体缩聚而成的聚酰亚胺均聚物,得到了较高的CO₂/CH₄的选择性,未见抗塑化效应数据与讨论。中国专利CN102604091A和CN105985521A 公开了一种含咪唑环的聚酰亚胺,由芳香二胺与杂环二胺单体6-氨基苯基-2-氨基苯并咪唑按一定比例混合后与二酐单体在有机溶剂中反应生成聚酰亚胺,但是只提供了制备方法未涉及此聚酰亚胺对气体的分离性能和抗塑化效应的分析。

发明内容

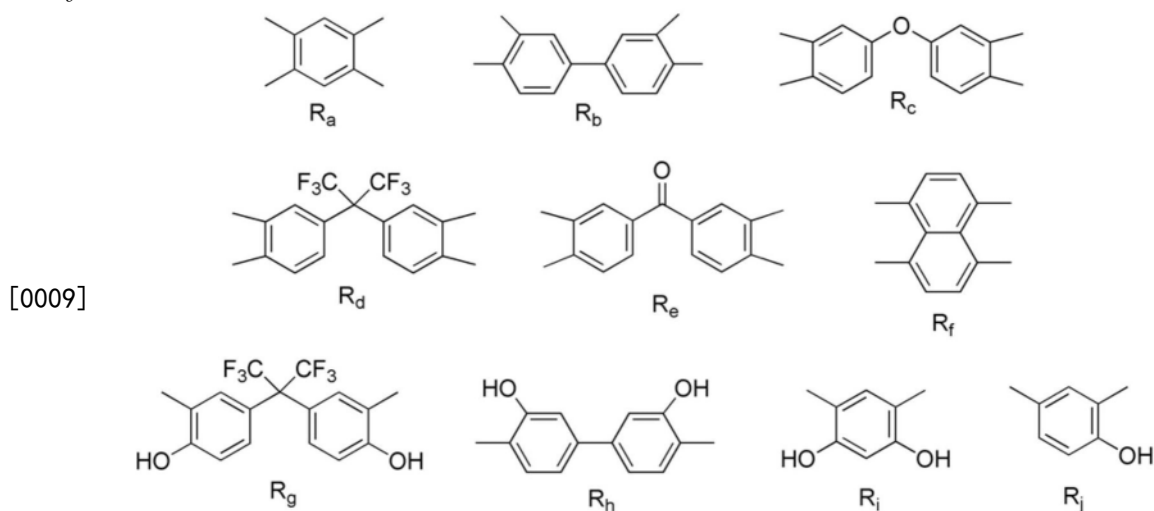
[0005] 本发明需解决的技术问题是提供一种能够显著提高抗塑化性能的聚酰亚胺共聚物气体分离膜,使其具有较高的气体分离选择性、优异的抗CO₂塑化效应,良好的耐热稳定性和机械性能。所制备的气体分离膜在页岩气、油田气、煤层气、生物天然气等领域的CO₂分离及诸多涉及到CO₂分离应用中具有良好的前景。

[0006] 本发明提供一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜,其包含式1共聚物结构,



式1

[0008] 其中, R_1 含有官能团 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ 中的任意一个或多个, R_2 含有官能团 R_g, R_h, R_i, R_j 中的任意一个或多个, R_3 含有官能团 $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ 中的任意一个或多个。

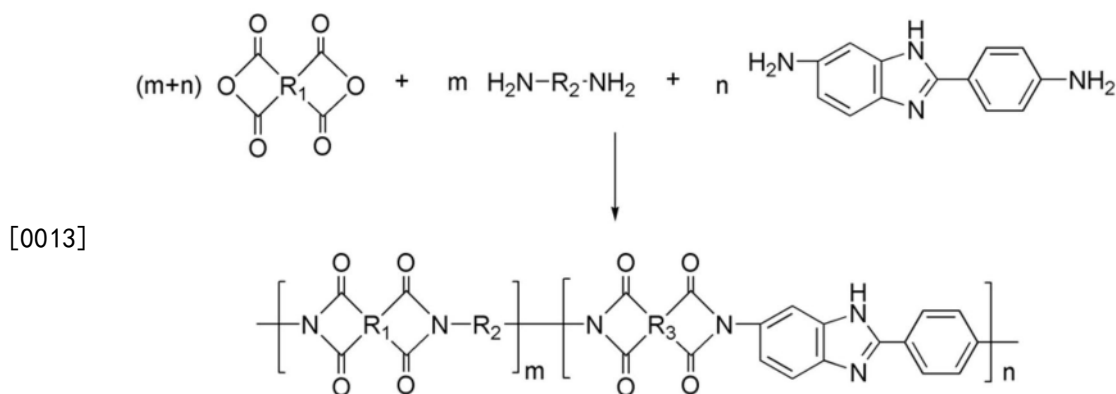


式2

[0010] 本发明还提供了一种抗塑化效应聚酰亚胺共聚物气体分离膜的制备方法, 步骤如下:

[0011] (1) 含羟基和咪唑环聚酰亚胺共聚物的制备; (2) 将步骤1制备所得的聚酰亚胺共聚物溶于有机溶剂, 然后浇铸在聚合物基膜上使其延流, 挥发溶剂并干燥, 得到聚酰亚胺共聚物气体分离膜; 或将所制得的聚酰亚胺溶液经干喷-湿纺得到中空纤维膜, 再经除溶剂、干燥得到聚酰亚胺共聚物中空纤维气体分离膜。所述有机溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷中的一种或多种。

[0012] 进一步的, 所述步骤1中聚酰亚胺共聚物的制备方法与反应路线如下所示:



式3

[0014] 步骤1.1:在氮气保护下,先将含有咪唑环的二胺单体和含羟基的二胺单体溶于非质子溶剂中,待完全溶解后加入等摩尔的二酐单体,在0-50℃的温度下搅拌反应6-12h,得到聚酰胺酸溶液。

[0015] 步骤1.2:在得到的聚酰胺酸溶液中加入催化剂和脱水剂,在175-200℃的温度下继续搅拌反应12-24h,使聚酰胺酸酰亚胺化得到聚酰亚胺溶液。

[0016] 步骤1.3:得到的聚酰亚胺溶液在倒入搅拌状态的甲醇中,得到沉淀物并经甲醇充分洗涤、过滤后,真空120℃下干燥24小时,得到聚酰亚胺固体。

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] 1、氮气保护下,在装有机械搅拌器的250mL三口烧瓶中,先加入6FAP (1.0000g, 6.6mmol) 和咪唑二胺 (1.5080g, 6.6mmol), 再加入无水NMP (100mL), 待二胺完全溶解后, 加入PMDA (2.9038g, 13.2mmol), 在20℃下反应5h后, 得到对应的聚酰胺酸溶液。

[0019] 2、向步骤1所得到的聚酰胺酸溶液中加入0.1g异喹啉和50mL1,2-二氯苯,在175-200℃温度下继续反应12-24h后得到聚酰亚胺溶液;冷却后将得到的聚酰亚胺溶液缓慢倒入搅拌中的无水甲醇,并对沉淀物用无水甲醇进行多次洗涤、过滤,在真空120℃下连续干燥12h,得到聚酰亚胺固体。

[0020] 3、室温下,将步骤2得到的聚酰亚胺固体溶于NMP, THF和乙醇混合溶液中,配置成浓度为32%的聚酰亚胺溶液。

[0021] 4、将步骤3制备的聚酰亚胺溶液通过干喷-湿纺纺丝方法得到中空纤维膜,经在甲醇和正己烷中浸泡,得到聚酰亚胺中空纤维气体分离膜。

[0022] 实施例2

[0023] 1、氮气保护下,在装有机械搅拌器的100mL三口烧瓶中,先加入BIDA (1.2000g, 5.3mmol) 和ODA (1.0697g, 5.3mmol), 再加入无水NMP (30mL), 待二胺完全溶解后, 加入6FDA (4.7261g, 10.6mmol), 室温反应5h后, 得到对应的聚酰胺酸溶液。

[0024] 2、向步骤1所得到的聚酰胺酸溶液中加入0.4g异喹啉和15mL二甲苯,在175-200℃温度下继续反应12-24h后得到聚酰亚胺溶液;然后将得到的聚酰亚胺溶液缓慢倒入搅拌中的无水甲醇,并对沉淀物用无水甲醇进行多次洗涤、过滤,在真空150℃下连续干燥12h,得到聚酰亚胺固体。

[0025] 3、室温下,将步骤2得到的聚酰亚胺固体溶于DMF中,配置成浓度为2%的聚酰亚胺溶液。

[0026] 4、将步骤3制备的聚酰亚胺溶液涂覆在聚砜超滤膜基底上,使其延流均匀,室温挥发溶剂,干燥得到聚酰亚胺气体分离平板膜。

[0027] 5、得到的平板膜厚度为40~60μm,测试其在0.2MPa及35℃下He、H₂、N₂、O₂、CH₄和CO₂六种纯气体的渗透性,分别为43.59barrer, 38.79barrer, 0.41 barrer, 3.49barrer, 0.17barrer, 15.97barrer, 则H₂/N₂选择性为94.61, H₂/CH₄选择性为228.18, He/N₂选择性为106.32, He/CH₄选择性为256.41, O₂/N₂选择性为8.51, CO₂/N₂选择性为38.95, CO₂/CH₄选择性为93.94。

[0028] 6、在35℃条件下测试上述聚酰亚胺共聚物气体分离膜的CO₂/CH₄ (50/50, V/V) 混

合气体渗透性能,当混气总压力从4bar增加到40bar,CO₂/CH₄选择性有轻微降低,抗塑化效应压力>2.9MPa。

[0029] 实施例3

[0030] 1、氮气保护下,在装有机械搅拌器的100mL三口烧瓶中,先加入BIDA (2.0000g, 9.0mmol) 和ODA (0.5943g, 3.0mmol),再加入无水NMP (30mL),待二胺完全溶解后,加入6FDA (5.2513g, 12.0mmol),室温反应5h后,得到对应的聚酰胺酸溶液。

[0031] 2、向步骤1所得到的聚酰胺酸溶液中加入0.5g异喹啉和15mL二甲苯,在175-200℃温度下继续反应12-24h后得到聚酰亚胺溶液;然后将得到的聚酰亚胺溶液缓慢倒入搅拌中的无水甲醇,并对沉淀物用无水甲醇进行多次洗涤、过滤,在真空150℃下连续干燥12h,得到聚酰亚胺固体。

[0032] 3、室温下,将步骤2得到的聚酰亚胺固体溶于DMF中,配置成浓度为2%的聚酰亚胺溶液。

[0033] 4、将步骤3制备的聚酰亚胺溶液倒入一定大小的玻璃皿,使其延流均匀,室温挥发溶剂,得到聚酰亚胺气体分离膜。

[0034] 5、这样得到的膜厚度为40~60μm,测试其在0.2MPa及35℃下He、H₂、N₂、O₂、CH₄和CO₂六种气体的渗透性,分别为34.6barrer、29.87barrer、0.35barrer、2.36barrer、0.07barrer、12.65barrer,则H₂/N₂选择性为85.34, H₂/CH₄选择性为426.71, He/N₂选择性为98.86, He/CH₄选择性为494.29, O₂/N₂选择性为6.74, CO₂/N₂选择性为36.14, CO₂/CH₄选择性为180.71。

[0035] 6、在35℃条件下测试上述聚酰亚胺共聚物气体分离膜的CO₂/CH₄ (50/50, V/V) 混合气体渗透性能,当混气总压力从4bar增加到40bar, CO₂/CH₄选择性有轻微降低,抗塑化效应压力>3.1MPa。。